

DIMMER BODY**Publication number:** JP63106730**Publication date:** 1988-05-11**Inventor:** NAGAI JUNICHI; SEIKE TETSUYA; SHIGESATO YUZO; KAMIMORI TADATOSHI**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:****- international:** G02F1/15; C09K9/00; G02F1/17; G09F9/30; G02F1/01; C09K9/00; G09F9/30; (IPC1-7): C09K9/00; G02F1/17**- European:****Application number:** JP19860251966 19861024**Priority number(s):** JP19860251966 19861024[Report a data error here](#)**Abstract of JP63106730**

PURPOSE:To improve response speed, and to prevent a dimmer from generation of foams and deterioration of response speed when the dimmer is driven under direct irradiation of sun light by using an electrolyte contg. at least a quinone compd. and/or a ferrocene compd. and an I ion source material as redox agents dissolved in an org. solvent having S=O group. **CONSTITUTION:**An I compd. having high reaction velocity and high durability serving as an I ion source material, is used together with a quinone compd. and/or a ferrocene compd. as redox agent of an electrolyte for a dimmer material. Suitable solvent for dissolving said redox agents is an org. solvent having S=O group having high stability against direct irradiation of sun light and heat providing high durability. When the I ion source material has no function as cation source, other cation source is adopted. Particularly, the electrolyte is used in the form of gel together with an added polymer serving as a gelling agent to the electrolyte. By this constitution, stable preparation of a dimmer material is possible and a dimmer material which is stable thermally against direct irradiation of sun light causing no foam generation nor coloring by the effect of light is obtd.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-106730

⑤ Int. Cl.⁴G 02 F 1/17
C 09 K 9/00

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

7204-2H
A-6755-4H

④ 公開 昭和63年(1988)5月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 調光体

⑰ 特 願 昭61-251966

⑱ 出 願 昭61(1986)10月24日

⑲ 発 明 者	永 井	順 一	神奈川県横浜市神奈川区三枚町543
⑲ 発 明 者	清 家	哲 也	神奈川県横浜市港南区港南2-24-31
⑲ 発 明 者	重 里	有 三	神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
⑲ 発 明 者	神 森	忠 敏	東京都世田谷区等々力3-28-25
⑲ 出 願 人	旭硝子株式会	社	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑲ 代 理 人	弁理士 内 田	明	外2名

明 細 書

1. 発明の名称

調光体

2. 特許請求の範囲

- (1) 対向する電極基板間にエレクトロクロミック物質層と電解質とを介在させて成る調光体において、電解質が少なくとも $S=O$ を含む有機溶媒(ただしスルホン酸系を除く)と、レドックス剤としてキノン系化合物またはフェロセン系化合物の少なくとも1種とヨウ素イオン源となるヨウ素化合物と、該ヨウ素イオン源物質がカチオン源としての作用を果たさない場合にはカチオン源物質とを含むことを特徴とする調光体。
- (2) 電解質が電解質溶液の粘度を増加させ該電解質溶液をゲル化させるポリマーとを含有する特許請求の範囲第1項記載の調光体。
- (3) $S=O$ を含む有機溶媒がスルホキシド基を含む溶媒である特許請求の範囲第1項記載の調光体。

(4) $S=O$ を含む有機溶媒がスルホン基を含む溶媒である特許請求の範囲第1項記載の調光体。

(5) ヨウ素イオン源物質がヨウ化リチウムでありカチオン源としての作用を果たす特許請求の範囲第1項記載の調光体。

(5) ポリマーがポリエチレンオキシド系ポリマーである特許請求の範囲第2項記載の調光体。

(6) ポリマーがポリメチルメタクリレート系ポリマーである特許請求の範囲第2項記載の調光体。

(7) ポリマーがポリアクリロニトリル系ポリマーである特許請求の範囲第2項記載の調光体。

(8) ポリマーがポリビニルピロリドン系ポリマーである特許請求の範囲第2項記載の調光体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はエレクトロクロミック (EC) 物質を用いた調光体に関するものである。

〔従来技術〕

近年、EC物質を用いた調光体が、防眩ミラ

一、調光窓等として用いられ始めている。

このようなEC物質を用いた調光体は、通常電極基板間に酸化タングステン、酸化モリブデン等のEC物質とこのEC物質を着色させるイオンを含む電解質とを介在させて構成されている。

上記電解質としては、プロトンあるいはリチウムイオンを含む電導性が良好な系として各種組成のものが検討されている。この代表的なものとしては、溶液型電解質では例えば特開昭55-138720号公報に記載されているように、過塩素酸リチウム等のリチウムイオン源物質を炭酸プロピレン等の溶媒に溶解したものが知られている。他方、リチウム電導性固体電解質としては窒化リチウムやヨウ化リチウムを用いたものも知られている。

[発明の解決しようとする問題点]

本発明者達は、特開昭58-30729号で電解質中にレドックス剤を添加させることにより、透明電極を対極として使用する調光体を得られるこ

した電解質を使用した調光体も提案してきている。

しかし、このラクトン系溶媒を使用した場合においても、良好な性能を得るための製造条件の範囲が狭く、屋外のような強い太陽光を受ける場所で使用した場合にEC物質のフォトリソ現象、対向電極の還元により電解質が分解して発泡するものがかなり生じるという欠点があった。

このため、製造条件幅が広く、安定して製造ができ、太陽光の直射下でも熱的に安定で光による発泡着色等の現象の発生しない電解質の調光体が望まれていた。

[問題を解決するための手段]

本発明は、従来の調光体の以上のような欠点を解消するためになされたものであり、対向する電極基板間にエレクトロクロミック物質層と電解質とを介在させて成る調光体において、電解質が少なくとも $S=O$ を含む有機溶媒（ただしスルホン酸系を除く）と、レドックス剤として

とを示している。この電解質中で用いたレドックス剤のうちヨウ素イオンを電離するヨウ素イオン源物質が応答性、耐久性の点で他のレドックス剤より優れた特性を示すことが判明した。

しかるに、このようなヨウ素イオン源物質として例えばヨウ化リチウムを溶液状で用いた場合には、溶媒として炭酸プロピレンを用いると高温で二酸化炭素ガスが発生しさらに炭酸リチウムが析出し、又、光が照射されたときにも二酸化炭素ガスが発生するという欠点があった。また、アルコール系溶媒、例えばブチルアルコールを用いた場合には、光が照射された場合にフォトリソ現象、即ち、EC物質、例えば酸化タングステンの電解質溶液に接する面のフラットバンドポテンシャルが正方向にシフトし光により着色しやすくなり、かつ水素ガスが発生するという欠点があった。

また、本発明者達は、これを改良するために特開昭61-32036号で電解質としてラクトン系溶媒にヨウ化リチウムとゲル化用ポリマーを混合

キノン系化合物またはフェロセン系化合物の少なくとも1種とヨウ素イオン源となるヨウ素化合物と、該ヨウ素イオン源物質がカチオン源としての作用を果たさない場合にはカチオン源物質とを含むことを特徴とする調光体を提供するものである。

即ち、本発明の調光体は、電解質のレドックス剤として反応速度、耐久性に優れたヨウ素イオン源物質となるヨウ素化合物を用いるとともにキノン系化合物またはフェロセン系化合物の少なくとも1種を併用し、これらのレドックス剤を溶解する溶媒としては太陽光の直射や熱に安定性で耐久性の高い溶媒である $S=O$ を有する有機溶媒を使用し、前記ヨウ素イオン源物質がカチオン源としての作用を果たさない場合にはカチオン源物質を用いたものであり、特に、この電解質にゲル化剤としてポリマーを添加し電解質をゲル化して用いるものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

電極基板は、ガラス又はプラスチック等の基

板表面上に酸化スズ、酸化インジウム又は酸化スズ-酸化インジウム(ITO)等の透明導電膜を塗布、蒸着、スパッタ等の公知の方法で形成し電極としたもの等を用いる。また、必要に応じてこの透明導電膜にアルミ、クロム、チタン等の金属や導電ペーストによる細線リードを線状、格子状等に積層してもよい。

なお、調光ミラー等の光が調光体を透過することを要しない場合には、基板の一方は透明でなくてもよく、セラミック又はアルミ、チタンなどの金属を用いても良いし、電極としては窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化ハフニウム等の反射性の電極を用いても良い。更に、調光ミラーとして用いる場合には、電極基板を2枚とも透明のものを用い、一方の電極基板の裏面に鏡面を形成しても良い。

EC物質は、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化イリジウム等の公知のEC物質が用いられるが、酸化タングステンまたはこれを主成分とする酸化タングステン系の

アンモニウム系ヨウ化物等が用いられる。このヨウ素イオン源となるヨウ素化合物は、EC物質を着消色させた場合に、その反応速度、耐久性に優れた特性を有しており、対向電極に特別のEC物質やカーボン等の電極を形成しなくてもよい。このヨウ素化合物の添加量は、溶媒に対して0.001M/lから飽和量までの範囲内で添加されればよく、通常は0.1~1M/l程度とされればよい。

なお、アンモニウム系ヨウ化物等を用いる場合やEC物質を着消色させないカチオンになる金属ヨウ化物を用いる場合には、EC物質層を発色させるプロトンやリチウムイオン等のカチオンを含むカチオン源物質をEC物質層へのイオン注入のために添加する。このカチオン源物質としては、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、四フッ化ホウ素化リチウム、四フッ化ホウ素化ナトリウム等がある。このカチオン源物質の添加量も、溶媒に対して0.001M/lから飽和量までの範囲内で添加されればよく、通常

物質が望ましい。

本発明の有機溶媒としては、スルホン酸系以外のS=O基を含有する有機溶媒が使用できる。具体的にはスルホキシドまたはスルホン、即ち、 $\begin{array}{c} | \\ \text{S} = \text{O} \\ | \end{array}$ または $\begin{array}{c} | \\ \text{O} = \text{S} = \text{O} \\ | \end{array}$ を含む有機溶媒であり、スルホンアミド、スルホキシド等がある。このS=O基を含有する有機溶媒は太陽光の直射下でも安定であり、調光体の耐候性を向上させる。本発明ではこれらの有機溶媒を単独または混合して使用するものであり、通常はこれらのみで使用されるが、電解質の耐候性や他の成分の効果を悪化させない限り、50wt%以下の範囲内で他の有機溶媒を混合してもよい。

本発明では、電解質のレドックス剤としては2種類の物質を併用するものである。

この1つは、ヨウ素イオン源となるヨウ素化合物であり、具体的にはヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム等の金属ヨウ化物や、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム等

は0.1~1M/l程度とされればよい。

2番目のレドックス剤としては、キノン系化合物またはフェロセン系化合物の少なくとも1種を添加する。ITO電極上等はでヨウ素イオンが I^-/I_3^- のレドックス反応を行う際に I^- から I_3^- への酸化反応に比して I_3^- から I^- の還元反応が著しく卑側に寄っているため、 I_3^- の電極への強い吸着により、高いメモリー性を確保できる反面、電極の還元や溶媒の分解を起すおそれがある。また、 I_3^- は紫外線により分解しやすく、ガスが発生し発泡につながりやすい。2番目のレドックス剤は、このような欠点を補う役目を果たす。このためにはそのレドックス電位が0~1.25Vの範囲にあり、太陽光の直射に強いレドックス剤であって、本発明のもう1つのレドックス剤であるヨウ素化合物と併用した際に悪影響を与えないものが使用でき、キノン系の化合物またはフェロセン系の化合物が使用できる。なお、キノン系の化合物の場合には酸化体で使用する。具体的には、キノン系の化合

物の中でもベンゾキノン若しくは置換ベンゾキノンであるキシロキノン、クロラニル、クロラニル酸等またはフェロセン系の化合物であるフェロセン若しくは置換フェロセンが好ましい。この2番目のレドックス剤は0.001～0.1M/l程度添加されればよい。

この2番目のレドックス剤の添加により、ITO等の電極よりもこの2番目のレドックス剤の方が還元されやすいこと、この添加により紫外線照射下での I_3^- の分解が抑制できるとこという効果があり、電極の還元、ガスの発生等を防止できる。

特に、S=Oを含有する有機溶媒に上記の2種のレドックス剤を添加することにより、応答特性が良好であり、長寿命の調光体であって、かつ太陽光の直射下においても劣化を生じにくい調光体が容易に得られる。

このようなレドックス剤を含有する電解質は、対向電極を透明又は反射性電極としなくてはならず、通常の表示素子のように不透明の

ポリビニルピロリドン系のポリマーが好ましい。

調光体は比較的面积が広く立てて使用されることが多く、静水圧のために、電解質溶液が下方に下がって来て調光体の下方が膨らんでしまうことが多いこと及び外部から押圧されると2枚の電極基板が接触しショートしてしまうおそれがある。しかし、電解質中にポリマーを添加してゲル状の電解質にしておくことにより、このような事故を防止することができる。さらに何らかの原因で電極基板が破損した場合においても、電解質や電極基板が飛散しにくく安全である。さらには電解質が漏れにくくなるため、シールの強度が低くてもよく、シール部の面積を小さくでき、基板にかかる応力を減らし、光学的な歪を減少させるという利点も有する。

[実施例]

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

10cm角のガラス製裏基板上に蒸着法により

対向電極を形成することができない調光鏡、調光窓等の調光体に用いて特に有効な結果が得られる。また、本発明の調光体は、小型の透過型ディスプレイとして用いた場合に 10^6 回以上の発消色のサイクル寿命を有し、ディスプレイとしても駆動方式の工夫により十分に実用に耐え得る。

本発明ではさらに、この電解質にゲル化剤を1wt%から飽和量まで添加して該電解質溶液の粘度を増しゲル化させることが好ましい。このゲル化剤としてのポリマーは有機溶媒に溶解した際に $10^3 \sim 10^5$ cps程度の粘度となるように調整されることが製造プロセス及び電極の短絡防止の点からみて好ましい。

このゲル化剤としては、耐侯性特に太陽光の直射による耐侯性が良く、前記の溶媒に対して安定に溶解し、電気化学的に安定なもので電極基板に接着性があるものが望ましい。具体的には、ポリエチレンオキシド系、ポリアクリロニトリル系、ポリメチルメタクリレート系または

ITO膜を膜厚1500Åにコートし透明電極を形成した。更に、該裏基板上の透明電極上に膜厚5000Åの WO_3 膜を蒸着してEC物質層を形成した。

また、10cm角のガラス製の表基板上にITO膜を膜厚1500Åに蒸着し透明電極を形成した。

電解質として、スルホランにレドックス剤として0.75M/lのヨウ化リチウム及び0.01M/lのp-キシロキノン並びに5wt%のポリエチレンオキシドを溶解したゲル状物質を用い、該電解質層の厚さが約50μmとなるように、裏基板のEC物質層と表基板の透明電極との間に挿入し圧着固定して調光体を製造した。

このようにして作成した調光体は、80%から20%着色までの応答速度は0℃で約10秒間であり、従来のγ-ブチロラクトン系の電解質を用いた場合と同等であり、かつ、太陽光の直射下において着消色駆動した場合にも 10^5 回以上駆動しても発泡等の外観上の劣化及び応答特性の異常を生じなかった。

従来のγ-ブチロラクトン系の電解質を用いた調光体の場合には、太陽光の直射下において着消色駆動した場合にも 10^5 回以上駆動しても発泡等の外観上の劣化を生じないものもかなりみられたが、駆動条件やセル化条件による固体差があり、劣化を生じないものを安定に製造することに問題があった。しかし、この実施例1の調光体はこの固体差が少なく、耐候性の高い調光体を容易に製造することができた。

また、実施例1の調光体では、γ-ブチロラクトン系の電解質を用いた調光体に比して、太陽光の直射下において着消色駆動した場合に、 I_{33} の減少速度が数分の一になっており、またフォトクロミック現象による着色程度も透過率がγ-ブチロラクトン系の40~50%が、実施例1では60%以上と影響が少なくなった。

また、ウェザー・O・メーター中での放置試験では実施例1の調光体もγ-ブチロラクトン系の電解質を用いた調光体も2000時間程度たっても劣化をほとんど生じなかった。しかし、ウェザ

らみ等の変形を生じなく、石により意図的にガラス基板を破損した場合にも、ゲル状電解質自身はもとより、ガラス基板も飛散することがなかった。

実施例3

有機溶媒をジメチルスルホキシドに代えた外は実施例1と同様にして調光体を製造した。この調光体も実施例1と同様の特性を示した。

実施例4~7

有機溶媒をスルホランを用いるとともに、レドックス剤として0.75M/lのヨウ化リチウム及び0.01M/lのベンゾキノン(実施例4)、クロラニル(実施例5)、クロラニル酸(実施例6)、フェロセン(実施例7)を用い、5wt%のポリエチレンオキシドを溶解したゲル状物質を用い、実施例1と同様にして調光体を製造した。この調光体も実施例1と同様の特性を示した。

実施例8

有機溶媒をスルホランを用いるとともに、レ

ドックス剤として0.75M/lのヨウ化アンモニウム及び0.01M/lのクロラニルを用い、リチウムイオン源として過塩素酸リチウムを用い、5wt%のポリエチレンオキシドを溶解したゲル状物質を用い、実施例1と同様にして調光体を製造した。この調光体も実施例1と同様の特性を示した。

この実施例の調光体は、電解質をゲル化しているため、垂直に配置しても膨らみ等の変形を生じなく、石により意図的にガラス基板を破損した場合にも、ゲル状電解質自身はもとより、ガラス基板も飛散することがなかった。

実施例2

有機溶媒をテトラエチルスルホンアミドに代えた外は実施例1と同様にして調光体を製造した。

この調光体の応答速度は実施例1と同様であり、太陽光の直射下において 10^5 回以上着消色駆動した場合にも発泡等の外観上の劣化及び応答特性の異常を生じなく、ウェザー・O・メーター中での着消色駆動試験においても実施例1と同様な特性を示した。また、垂直に配置しても膨

らみ等の変形を生じなく、石により意図的にガラス基板を破損した場合にも、ゲル状電解質自身はもとより、ガラス基板も飛散することがなかった。

実施例9~11

有機溶媒をスルホランを用いるとともに、レドックス剤として0.75M/lのヨウ化リチウム及び0.01M/lのp-キシロキノンを用い、5wt%のポリアクリロニトリル(実施例9)、ポリメチルメタクリレート(実施例10)、ポリビニルピロリドン(実施例11)を溶解したゲル状物質を用い、実施例1と同様にして調光体を製造した。この調光体も実施例1と同様の特性を示した。

実施例12

ポリマーを添加しない以外は実施例1と同様にして調光体を製造した。

この調光体の応答及び寿命の特性は実施例1と同様であったが、ゲル化していないため、基板に垂直に圧をかけると両基板の電極が短絡することがあった。また、ガラス基板を割った場合にはガラス及び電解質が飛散した。また、この例のように10cm角程度の場合には垂直に配置しても膨らみはあまり目立たないが、30cm角程度となると下側がかなり膨らんでしまうものであった。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明になる調光体においては、 $S=O$ 系の有機溶媒にレドックス剤としてキノン化合物またはフェロセン系化合物の少なくとも1種とヨウ素イオン源物質とを溶解した電解質を用いたので、応答速度が速く、太陽光の直射化で駆動しても発泡、応答速度の低下等の劣化が少ない。さらに、他の構成材料である電極、EC物質等の影響や駆動条件の影響を受けにくく、安定して特性の良いものが容易に製造できる。

用することも可能となる。

本発明はこの外、本発明の効果を損しない範囲内で種々の応用が可能なるものであり、各種建築物、車両、船舶等の窓、天井、間仕切、調光体を組み合わせた大型表示装置等に使用が可能なるものである。

また、この電解質にポリマーを添加することによりゲル化させることにより、面積の大きい調光体として用いても、スペーサを必要とせず、電極基板の変形、短絡等の問題を生じにくい。また、基板が破損時したとしても、電解質や基板が飛散しにくい。さらに、電解質自身が流動しにくくなっているため、強固なシールを必要としないので、調光体の製造が容易となり、かつ基板に対するシールの応力が低下するため光学的な歪も生じにくい。

特に、本発明ではポリエチレンオキシド系、ポリアクリロニトリル系、ポリメチルメタクリレート系またはポリビニルピロリドン系のポリマーを使用することにより、耐熱性も向上し、従来のポリビニルブチラール系が90℃程度までしか安定して使用できなかったのに対し、120℃程度まで充分使用可能となる。

これにより、太陽光の直射下において強い光と高温にさらされるような用途にも使用可能となり、家屋や自動車の屋根に調光体を設けて使

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮
代理人 安 西 篤 夫